

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018851

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-208462  
Filing date: 15 July 2004 (15.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2004/018851

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    7 月 1 5 日  
Date of Application:

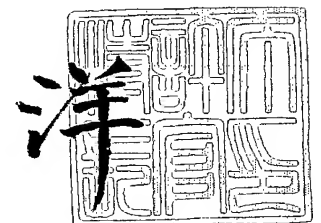
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 0 8 4 6 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 2 0 8 4 6 2 ]

出    願    人            イ ム ノ サ イ エ ン ス 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 3 1 9

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PIM-0002  
【提出日】 平成16年 7月15日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B  
C01G

【発明者】  
【住所又は居所】 福島県郡山市台新1丁目10-11  
【氏名】 藤田 龍之

【発明者】  
【住所又は居所】 福島県郡山市富田町字十文字17-3  
【氏名】 田村 賢一

【発明者】  
【住所又は居所】 北海道札幌市中央区南21条西8丁目1-5-304  
【氏名】 森崎 百合子

【特許出願人】  
【識別番号】 503465580  
【氏名又は名称】 イムノサイエンス株式会社

【代理人】  
【識別番号】 230104019  
【弁護士】  
【氏名又は名称】 大野 聖二  
【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106840  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森田 耕司  
【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105991  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 田中 玲子  
【電話番号】 03-5521-1530

【選任した代理人】  
【識別番号】 100114465  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 北野 健  
【電話番号】 03-5521-1530

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 185396  
【納付金額】 16,000円

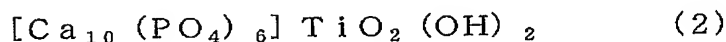
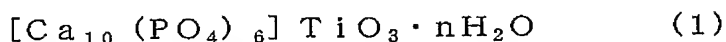
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記式 (1) または (2) で示されるチタン化合物。

## 【化 1】



(式中、n は 0 ～ 3 の整数を表す。)

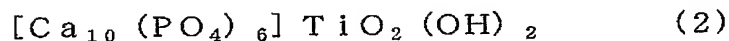
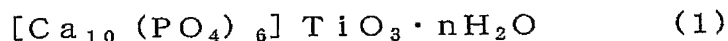
## 【請求項 2】

チタン化合物を焼結して得られるチタン化合物焼結体。

## 【請求項 3】

チタン化合物が、下記式 (1) または (2) で示される、請求項 2 に記載のチタン化合物焼結体。

## 【化 2】



(式中、n は 0 ～ 3 の整数を表す。)

## 【請求項 4】

チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、請求項 2 または 3 に記載のチタン化合物焼結体。

## 【請求項 5】

ペロブスカイトおよびフィトロッカイトを含むことを特徴とする、チタン化合物焼結体。

## 【請求項 6】

実質的にペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成ることを特徴とする、チタン化合物焼結体。

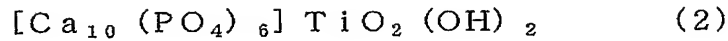
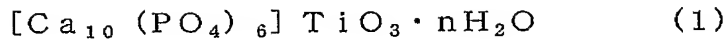
## 【請求項 7】

ペロブスカイトおよびフィトロッカイトが、チタン化合物を焼結することにより得られることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載のチタン化合物焼結体。

## 【請求項 8】

チタン化合物が、下記式 (1) または (2) で示される、請求項 7 に記載のチタン化合物焼結体。

## 【化3】



(式中、nは0～3の整数を表す。)

## 【請求項9】

チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、請求項7または8に記載のチタン化合物焼結体。

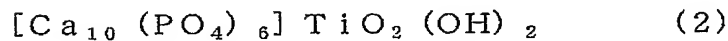
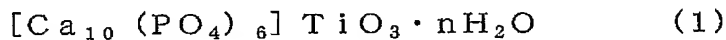
## 【請求項10】

チタン化合物を焼結することを特徴とする、チタン化合物焼結体の製造方法。

## 【請求項11】

チタン化合物が、下記式(1)または(2)で示される、請求項10に記載の製造方法。

## 【化4】



(式中、nは0～3の整数を表す。)

## 【請求項12】

チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、請求項10または11に記載の製造方法。

## 【請求項13】

チタン化合物を900℃を超える温度で焼結することを特徴とする、請求項10～12のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項14】

チタン化合物を不活性ガス雰囲気下および／または減圧下で焼結することを特徴とする、請求項10～13のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項15】

不活性ガスがキセノンおよび／またはアルゴンであることを特徴とする、請求項14に記載の製造方法。

## 【請求項16】

$10^{-4}$  Pa以下の圧力下で焼結することを特徴とする、請求項14または15に記載の製造方法。

## 【請求項17】

請求項2～9のいずれかに記載のチタン化合物焼結体から構成されることを特徴とする人工骨材料、人工関節材料、人工歯材料、または人工歯根材料。

## 【請求項18】

請求項2～9のいずれかに記載のチタン化合物焼結体を含むことを特徴とする人工骨、人工関節、人工歯、または人工歯根。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】チタン化合物焼結体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規のチタン化合物に関する。また、本発明は、チタン化合物を焼結させたチタン化合物焼結体およびその製造方法に関する。さらに、本発明は、これらのチタン化合物焼結体から構成される人工骨材料、人工関節材料、人工歯材料、人工歯根（インプラント）材料に関する。また、本発明は、これらのチタンアパタイト焼結体を含む人工骨、人工関節、人工歯、人工歯根に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

チタンは、強度に優れ、生体に対する反応性が低いことから、人工関節や人工歯根の材料として広く用いられている（特許文献1）。

## 【0003】

そして、人工関節や人工歯根等の材料は、一旦体内に埋め込まれた後は、骨組織と強く結合し、この骨組織と一体となることが望ましい。

## 【0004】

しかし、チタンは、生体に対する反応性が低い反面、生体組織との親和性が低く、骨組織と一体化させることが困難であった。

## 【0005】

このため、チタンと骨組織との適合性を高める目的で、チタンの表面をアパタイトで被覆することが行われてきた（例えば、特許文献2）。

## 【0006】

しかし、この場合でも、満足する生体適合性が得られないのが現状であった。

## 【0007】

また、特定のチタン化合物を焼結させた焼結体については、これまで知られていなかった。

【特許文献1】特開昭63-143057号公報

【特許文献2】特開平3-186272号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

チタン化合物を焼結して得られるチタン化合物焼結体およびその製造方法を提供することにある。

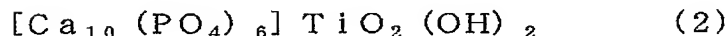
## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、下記式（1）または（2）で示されるチタン化合物である。

## 【0010】

## 【化5】



（式中、nは0～3の整数を表す。）

## 【0011】

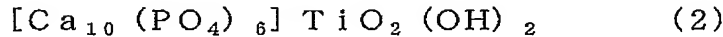
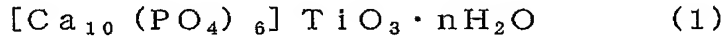
また、本発明は、チタン化合物を焼結して得られるチタン化合物焼結体である。

## 【0012】

また、本発明は、チタン化合物が、下記式（1）または（2）で示される、上記のチタン化合物焼結体である。

## 【0013】

## 【化6】



（式中、nは0～3の整数を表す。）

## 【0014】

また、本発明は、チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、上記のチタン化合物焼結体である。

## 【0015】

また、本発明は、ペロブスカイトおよびフィトロッカイトを含むことを特徴とする、チタン化合物焼結体である。

## 【0016】

また、本発明は、実質的にペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成ることを特徴とする、チタン化合物焼結体である。

## 【0017】

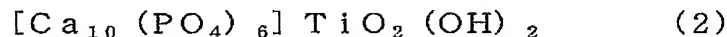
また、本発明は、ペロブスカイトおよびフィトロッカイトが、チタン化合物を焼結することにより得られることを特徴とする、上記のチタン化合物焼結体である。

## 【0018】

また、本発明は、チタン化合物が、下記式（1）または（2）で示される、上記のチタン化合物焼結体である。

## 【0019】

## 【化7】



（式中、nは0～3の整数を表す。）

## 【0020】

また、本発明は、チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、上記のチタン化合物焼結体である。

## 【0021】

また、本発明は、チタン化合物を焼結することを特徴とする、チタン化合物焼結体の製造方法である。

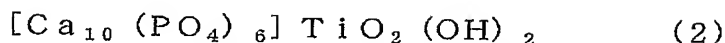
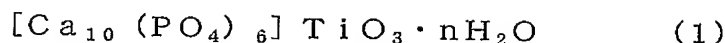
## 【0022】

また、本発明は、チタン化合物が、下記式（1）または（2）で示される、上記の製造

方法である。

【0023】

【化8】



(式中、nは0～3の整数を表す。)

【0024】

また、本発明は、チタン化合物が、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して共沈させることにより製造されるものである、上記の製造方法である。

【0025】

また、本発明は、チタン化合物を900℃を超える温度で焼結することを特徴とする、上記の製造方法である。

【0026】

また、本発明は、チタン化合物を不活性ガス雰囲気下および／または減圧下で焼結することを特徴とする、上記の製造方法である。

【0027】

また、本発明は、不活性ガスがキセノンおよび／またはアルゴンであることを特徴とする、上記の製造方法である。

【0028】

また、本発明は、 $10^{-4}$  Pa以下の圧力で焼結することを特徴とする、上記の製造方法である。

【0029】

また、本発明は、上記のチタン化合物焼結体から構成されることを特徴とする人工骨材料、人工関節材料、人工歯材料、または人工歯根材料である。

【0030】

また、本発明は、上記のチタン化合物焼結体を含むことを特徴とする人工骨、人工関節、人工歯、または人工歯根である。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、チタン化合物を焼結して得られるチタン化合物焼結体およびその製造方法を提供することができ、得られたチタン化合物焼結体は、硬度が高く、人工骨材料、人工関節材料、人工歯材料、人工歯根材料、および人工骨、人工関節、人工歯、人工歯根として利用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明のチタン化合物は、以下の式(1)または(2)で示されるものであり、チタン酸アパタイトの構造を有するものである。

【0033】



## 【化9】



(式中、nは0～3の整数を表す。)

## 【0034】

式(1)において、nは、0～3であり、好ましくは1または2である。

## 【0035】

本発明のチタン化合物は、例えば、カルシウムイオン、チタンイオンおよびリン酸イオンを含む溶液にアルカリを添加して、共沈させる共沈法により製造することができる。より具体的には、例えば、硝酸カルシウムと硫酸チタンおよび少量のアルカリ成分を溶解した水溶液に、リン酸を添加し、その後アンモニア水を添加してpHを9付近に調整し、得られた懸濁液を80～100℃で4～8時間攪拌することより、チタン化合物の分散液を得ることができる。この液をろ過して、ろ過物を洗浄、乾燥することにより本発明のチタン化合物の粉末を製造することができる。なお、硝酸カルシウムと硫酸チタンを溶解させる際に、アルカリ成分を少量添加することにより、硫酸カルシウムの生成を抑えることが可能となる。

## 【0036】

次に、本発明のチタン化合物焼結体の製造方法について説明する。

## 【0037】

本発明のチタン化合物焼結体は、チタン化合物粉末を900℃を超える温度で焼結することにより製造することができる。900℃以下では、チタン化合物を焼結させることができないか、または焼結させたものが容易に崩壊してしまう場合がある。

## 【0038】

また、チタン化合物を焼結させることができるものであれば、焼結の温度の上限は特にないが、焼結炉の耐熱性等を考慮すると、1500℃以下で焼結することが好ましい。

## 【0039】

また、本発明のチタン化合物焼結体は、チタン化合物を不活性ガス雰囲気下および／または減圧下で焼結することが好ましい。ここで用いられる不活性ガスとしては、キセノンおよび／またはアルゴンであることが好ましい。また、焼結させるときの圧力としては、大気圧(10<sup>5</sup>Pa)以下であることが好ましく、より好ましくは10Pa以下、さらに好ましくは10<sup>-2</sup>Pa以下、最も好ましくは10<sup>-4</sup>Pa以下である。この場合、不活性ガス雰囲気下とすることのみ、または、減圧下とすることのみでもよいが、不活性ガス雰囲気下としたうえで減圧下とすることがより好ましい。

## 【0040】

そして、例えば、大気圧下で焼結する場合には、1250℃～1450℃で焼結することが好ましく、10<sup>-4</sup>Pa以下で焼結する場合には、850～1350℃であることが好ましい。

## 【0041】

また、焼結させる時間としては、チタン化合物焼結体を得られるものであれば特に制限はないが、例えば、15分間～24時間程度、好ましくは30分間～4時間程度、を挙げることができる。

## 【0042】

本発明のチタン化合物焼結体は、ペロブスカイト(Perovskite(CaTiO<sub>3</sub>))およびフィットロックイト(Whitlockite(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>))を含むも

のである。この場合、チタン化合物焼結体には、フィトロッカイトでないリン酸カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )、アナターゼ型の二酸化チタン、ヒドロキシアパタイト等が実質的に含まれてないものが、硬度の観点から好ましい。

#### 【0043】

本発明のチタン化合物焼結体は、人工骨材料、人工関節材料、人工歯材料、または人工歯根（インプラント）材料として用いることができる。また、本発明のチタン化合物焼結体は、これを加工して人工骨、人工関節、人工歯、または人工歯根とすることができる。さらに、本発明のチタン化合物焼結体を、所望の人工骨、人工関節、人工歯、または人工歯根の形状に焼結させて、人工骨、人工関節、人工歯、または人工歯根を得ることもできる。

#### 【実施例 1】

#### 【0044】

##### <チタン化合物の製造>

0.1モルの硝酸カルシウム ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) および 0.1モルの硫酸チタン ( $\text{TiSO}_4$ ) を、アルカリで中和した。次に、0.06モルのリン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) を加えた後、アンモニア水を添加して  $\text{pH}=9.0$  とし、 $100^\circ\text{C}$  で 6 時間攪拌した。得られた沈殿をろ過し、乾燥することにより、式 (1) または (2) で示されるチタン化合物の粉末を得た。

#### 【実施例 2】

#### 【0045】

##### <チタン化合物の焼結>

実施例 1 で得たチタン化合物の粉末を、精製水で練って型に入れ、成形後に風乾した。風乾したものを乾燥器中で、 $100^\circ\text{C}$  で 24 時間乾燥させた。乾燥した試料を真空熱処理機に入れ、大気圧下または真空中 ( $10^{-4}\text{Pa}$ ) で、種々の温度において、30 分間保持することにより焼結させた。加熱を停止した後、室温まで放置した。なお、真空中で焼結させたものについては、室温まで放置した後、アルゴンガスを封入した後に取り出した。得られたチタン化合物焼結体について、X線回折による結晶解析を行った。図 1 に、真空中、 $1300^\circ\text{C}$  で焼結した場合の X線回折結果を示す。また、表 1 に結果をまとめて示す。

#### 【0046】

表 1 より、大気圧下においては、 $1300^\circ\text{C}$  および  $1400^\circ\text{C}$  で焼結した場合に、ペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成るチタン化合物焼結体を得られ、真空中においては、 $900^\circ\text{C}$  から  $1300^\circ\text{C}$  において、ペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成るチタン化合物焼結体を得られたことがわかる。

#### 【0047】

また、これらのチタン化合物焼結体が、実質的にペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成ることより、焼結前のチタン化合物が、式 (1) または (2) で示されることが、裏付けられた。

#### 【0048】

なお、表 1 において、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$ 、ヒドロキシアパタイト、またはフィトロッカイトではない  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を含むチタン化合物焼結体は、形状が崩れやすく、強度が弱かった。

#### 【0049】

【表 1】

焼結温度(°C)	大気圧下	真空下
焼結前	ヒドロキシアパタイト (わずかにTi化合物を確認)	
600	—	ヒドロキシアパタイト
800	フィトロッカイト アナターゼTiO <sub>2</sub> ヒドロキシアパタイト	フィトロッカイト ペロブスカイト ヒドロキシアパタイト
900	—	フィトロッカイト ペロブスカイト
950	—	フィトロッカイト ペロブスカイト
1000	フィトロッカイト アナターゼTiO <sub>2</sub> ヒドロキシアパタイト	フィトロッカイト ペロブスカイト
1100	フィトロッカイト ペロブスカイト ヒドロキシアパタイト	フィトロッカイト ペロブスカイト
1200	フィトロッカイト ペロブスカイト ヒドロキシアパタイト	フィトロッカイト ペロブスカイト
1300	フィトロッカイト ペロブスカイト	フィトロッカイト ペロブスカイト
1400	フィトロッカイト ペロブスカイト	フィトロッカイト ペロブスカイト Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
1500	フィトロッカイト ペロブスカイト Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	フィトロッカイト ペロブスカイト Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

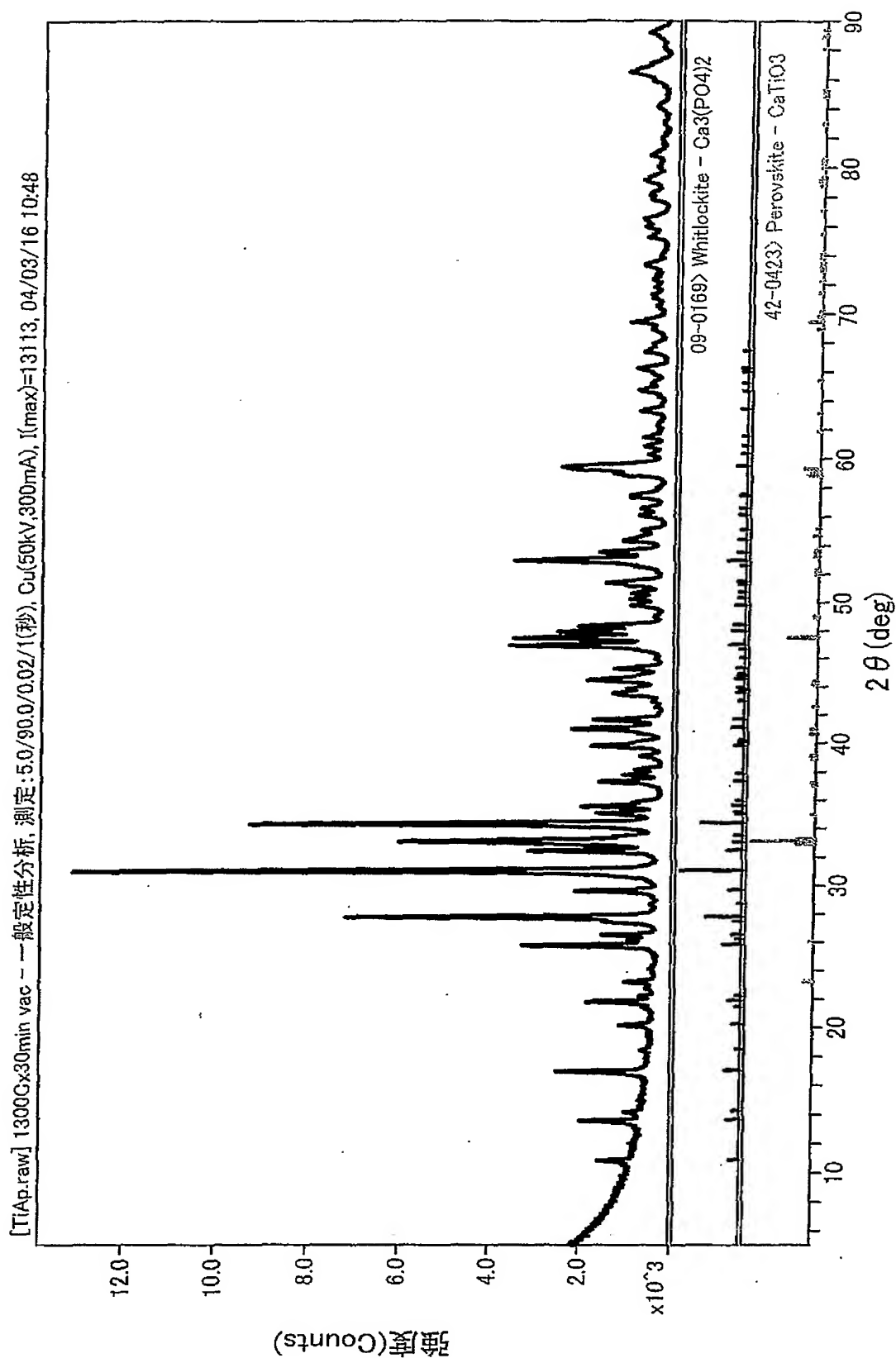
【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】 本発明のチタン化合物焼結体の X 線回折結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



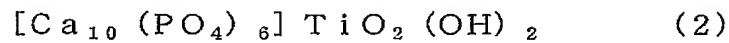
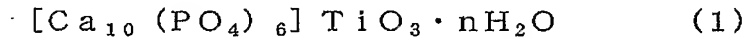
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 チタン化合物を焼結して得られるチタン化合物焼結体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記式（１）または（２）で示されるチタン化合物を焼結する。

【化 1 0】



（式中、n は 0 ～ 3 の整数を表す。）

得られた焼結体は、実質的にペロブスカイトおよびフィトロッカイトから成るものである。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 4 - 2 0 8 4 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 3 4 6 5 5 8 0 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	北海道札幌市中央区北 5 条西 2 1 丁目 1 番 3 号
氏 名	イムノサイエンス株式会社